

Japanese Publication(Kokai) No. JP-A-S56-85488

Date of Publication(Kokai): July 11, 1981

Application No.: S54-163839

Date of Application in Japan: December 17, 1979

Inventors: Minoru YOTSUYA, Isao TANAKA and Tetsuo KOSHIZUKA

Applicant: MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

Claim:

A method of refining wood chips and simultaneously bleaching the obtained pulp with hydrogen peroxide in a refiner comprising pretreating the wood chips with an alkali in an amount of 0.5 to 3.0% by weight based on the absolute dry chips and hydrogen peroxide in an amount of 0.2 to 0.7 time the amount of the alkali, and then effecting refiner bleaching with hydrogen peroxide.

⑯ 公開特許公報 (A)

昭56-85488

⑯ Int. Cl.³
D 21 C 1/08

識別記号

庁内整理番号
7921-4L

⑯ 公開 昭和56年(1981)7月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ パルプの過酸化水素リファイナー漂白法

東京都葛飾区金町5-19-3

⑯ 特 願 昭54-163839

腰塚哲夫

⑯ 出 願 昭54(1979)12月17日

東京都葛飾区金町5-11-16

⑯ 発明者 四ツ谷実

三菱瓦斯化学株式会社

取手市戸頭6-8-18

東京都千代田区丸の内2丁目5

⑯ 発明者 田中功

番2号

明細書

1. 発明の名称

パルプの過酸化水素リファイナー漂白法

2. 特許請求の範囲

絶乾チップに対して0.5-3.0重量%のアルカリと、アルカリの量に対して0.2-0.7倍量である過酸化水素とで木材チップを前処理した後、過酸化水素でリファイナー漂白を行なうことを特徴とするパルプの過酸化水素リファイナー漂白法

3. 発明の詳細な説明

本発明はパルプの過酸化水素リファイナー漂白法に関するものである。更に詳しくは絶乾チップに対して0.5-3.0重量%のアルカリと、アルカリの量に対して0.2-0.7倍量である過酸化水素とで木材チップを前処理した後過酸化水素でリファイナー漂白を行なうことを特徴とするパルプの過酸化水素リファイナー漂白法に関する発明である。

紙パルプ産業においては年々増加する紙パルプの需要に対する木材資源の不足、原油価上昇によるエネルギーコストの上昇、ならびに臭気または廃液問題等の公害問題等種々の問題を抱えている。

この様な状況下において高収率パルプを指向するためにはこれらの問題を解決する必要がある。しかし一般にG.P.(碎木パルプ)、R.G.P.(リファイナー碎木パルプ)等の機械パルプは化学パルプに較べて高白色度にすることは困難であり、しかも退色が大きく、またシートの機械的強度が劣る等の欠点がある。中でも機械的強度が劣る点は化学パルプの代替としての機械パルプの用途を困んできた。最近T.M.P.(サモメカニカルパルプ)はG.P.、R.G.P.に勝る強度が優れたパルプとして認識された結果、新聞紙または中質紙等にその用途が急速に増加して来た。

しかしT.M.P.はG.P.、R.G.P.に較べ、リファイニングの際の動力消費が大きく、そして印刷

適正が劣り、白色度も低いという欠点があつた。また紙の強度を向上させる別法としてチップを水酸化ナトリウムまたは亜硫酸塩等で前処理後、リフアイニングする、いわゆるケミカルパルプ、例えばC-R.G.P.、C-T.M.P.を得る方法が知られている。しかし亜硫酸塩前処理の場合においては、所望の強度の向上を得るには高圧を要するので、高圧蒸解設備を必要とする。また水酸化ナトリウム前処理パルプは処理条件が温和であるため、設備は安価であるが、白色度が大幅に低下するという大きな欠点を有する。最近、高収率パルプを得る方法として過酸化水素によるリフアイナー漂白法（以下、H₂O₂リフアイナー漂白法と記す）が注目を集めている。H₂O₂リフアイナー漂白法は1960年代に開発された技術であり、木材チップをリフアイナーで解纖してパルプ化する際に過酸化水素溶液を同時に加え、必要により所定時間保持してパルプを漂白する方法である。即ちリフアイナーにおける解纖時の混合作用と

理を行ない、ついでリフアイナーに漂白液を添加して解纖漂白を行なうものである。

本発明方法において前処理とは、例えば木材チップに対して過酸化水素とアルカリを吸収させる様な処理を行い、チップの中に存在する物質を過酸化水素およびアルカリによって変化させることを意味する。具体的な前処理方法としてはリフアイナーにおける木材チップの解纖漂白に先立つて、乾燥チップに対して0.5-3.0重量%のアルカリとアルカリの量に対して0.2-0.7倍量に相当する過酸化水素とによってチップを処理する。次にリフアイナーに過酸化水素溶液を加えて木材チップを解纖漂白する。

本発明方法において、アルカリとは、ナトリウム、カリウムその他のアルカリ金属の水酸化物、カルシウム、マグネシウム、バリウムその他のアルカリ土金属の水酸化物、または炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、リン酸ナトリウム、アンモニア等を意味する。

本発明方法を図面により説明する。図面は本

発生熱を利用し、高バルブ濃度で処理する過酸化水素による短時間漂白法である。そしてこの方法はミキサーまたは漂白塔等を必要としない極めてユニークな漂白法である。このリフアイナー漂白法が最近R.G.P.、T.M.P.について実用化されるようになつた。

しかしH₂O₂リフアイナー漂白において、バルブシートの強度、表面平滑性および柔軟性等の諸物性を更に向上させるため、高アルカリ性雰囲気でH₂O₂リフアイナー漂白を行つた場合、これらの諸物性を向上させることはできるが、白色度が大幅に低下する欠点があり、高い白色度を維持しつゝ諸物性等を向上させるリフアイナー漂白法は未だ見出されていない。

本発明者等はこれらの欠点を改良するために種々の実験を行なつた結果、本発明を完成するに至つた。

本発明方法はリフアイナーによるチップの解纖漂白処理に先立ち、室温または高温において木材チップをアルカリおよび過酸化水素で前処

発明方法によつて木材チップを処理して晒機械パルプを製造するための工程図を示す。

木材チップはまず前処理を行なうために浸漬装置に送られる。浸漬装置としては高収率パルプの蒸解装置あるいはアルカリ浸漬装置等が使用される。

前処理液としては過酸化水素、アルカリおよび安定剤であるケイ酸ソーダ、キレート剤または硫酸マグネシウム等を含んだ溶液からなる薬液が用いられる。

前処理液の過酸化水素の濃度は処理液の量または処理温度等によつて異なるが、一般的な濃度範囲は0.5-1.0%である。好ましくは0.7-0.7%である。またアルカリの濃度はアルカリの種類によつて異なる場合があるが、例えば水酸化ナトリウムを使った場合は一般的には0.5-1.5%、好ましくは1-1.0%である。また3号ケイ酸ソーダを添加する場合の添加量は一般的には2.0-6.0%である。好ましくは3.0-4.0%である。

前処理液の使用量は木材チップが前処理液によつて浸漬される程度またはそれ以上が好ましいが、しかし特に大量に使用する必要はない。木材チップを浸漬する場合の浸漬温度は一般的には常温以上であるが、好ましくは40℃～100℃である。浸漬する場合の圧力は常圧でもよいが、チップを水蒸気処理した後、更にスクリュープレス等で圧縮し、常圧下に開放することにより、蒸液を浸透せしめる方法、または釜内を700～740mm位に減圧したり、または6～10%に加圧する方法等は前処理方法としては好ましいことである。

前処理の時間は処理温度により異なるが、例えば100℃位の場合は10分前後であり、そして常温の場合で約60分である。

以上の様にして前処理されたチップは次に蒸液と分離される。分離された蒸液は蒸液の補充を受けた後に、循環使用される。一方前処理されたチップは1次リフアイナーに導かれる。1次リフアイナーにおいてはチップは過酸化水素

が優れたバルブを得ることが可能である。

次に本発明方法を実施例によつて説明する。なお実施例において、白色度はJIS P 8 123、緊度はJIS P 8101、要断長はJIS P 8113、比引型強さはJIS P 8116の各試験法により測定した。以下の例で示す薬剤の処理量はバルブの絶乾重量に対する重量%で示した。

実施例 1

エゾマツ、トドマツチップを110℃の蒸気で5分間加熱処理した後、オートクレーブに入れて減圧にした。次に第1表に示した3種類の所定濃度の過酸化水素、水酸化ナトリウムおよびケイ酸ソーダを含有する蒸液を別々にオートクレーブに入れた。液比は1:4とした。

次に窒素ガスで6%に加圧した状態で、室温で1時間静置して蒸液処理を行なつた。以上の様にして前処理を行なつた後、チップと蒸液とを分離し蒸液中の過酸化水素、水酸化ナトリウ

ムによつて漂白が行なわると同時に解糖が行なわれる。1次リフアイナーにおける過酸化水素の濃度は一般的には0.2～4.0重量%であり、好ましくは0.5～3.0重量%である。また解糖漂白の場合のpHはリフアイナー直後のバルブスラリーのpHが8～9になる様に行なうことが好ましい。なおこの場合も過酸化水素の安定剤を使用することは好ましい態様である。

1次リフアイナーにおいて通常のリフアイナー漂白を施されたバルブは次に2次リフアイナーを経てタワあるいはチエストに送られる。この間において過酸化水素による漂白は進行する。そして過酸化水素が若干量残る時点では硫酸等で中和することによつて漂白を完成する。本発明方法はJ材バルブまたはN材バルブのいずれのバルブについても実施することが可能である。

本発明方法によれば従来のリフアイナー漂白に比較して、精選工程におけるリサイクル率が減少し、しかも強度、白色度および印刷適性等

ム、ケイ酸ソーダの量を測定して、チップの前処理に使用された薬剤の量を算出した。前処理によつてチップに吸収された水酸化ナトリウムおよび過酸化水素の量を第1表に示した。次に実験室用ディフアイブレーターD型リフアイナーを100℃に予熱後チップを投入した。続いて蒸液注入口から前処理において消費された蒸液と合計して、過酸化水素は3%、水酸化ナトリウムは2%、3号ケイ酸ソーダは5%、DTPAは0.2%、硫酸マグネシウムは0.2%、そしてリフアイニングバルブの濃度が2.0%になる様に、沸騰水を加えた。次に100℃で3分間リフアイニングを行なつた。バルブを取り出し、終期のpHおよび過酸化水素の消費量を測定後、pHが6になる様に硫酸を加えた。続いてレイテンシーを除去する為に、バルブの濃度が2.5%になる様にバルブスラリーを希釈し、80℃で15分間放置した。次にS・W型リフアイナーでクリアランスを0.2mm、バルブの濃度を1.5%にして1回リフアイニング

なわなかつた場合を示した。

実施例 3

を行なつた。次に 6 cut のフラットスクリーンにかけてアクセプトとリジェクトに分離し、その量を測定した。アクセプトについては再度 S・W 型リファイナーで、バルブの濃度を 1.5%、クリアランス 0.2 mm で 7 回リファイニングを行なつてフリーネスが 100% (CSF) のバルブを得た。

また比較例として通常のリファイナー漂白を行なつた。得られたバルブの漂白結果その他の物性を第 1 表に示した。なお未晒バルブの白色度は 55.3% であつた。

実施例 2

実施例 1 と同様にエゾマツ、トマツチップを使用し、RGP のリファイナー漂白を行なつた。前処理において木材チップを第 2 表に示した所定濃度の薬液によって実施例 1 と同様に処理した。得られたバルブの調査結果を第 2 表に示した。

なお比較例として H_2O_2 を使つた前処理を行

した。

なお比較例として H_2O_2 前処理を行なわなかつた場合の例を示した。

実施例 4

実施例 1 と同様にエゾマツ、トマツチップを使用し、TMP のリファイナー漂白を行なつた。第 3 表に示した所定濃度の薬液を使用して前処理を行なつた。次に 120°C で 3 分間プレスチーミングを行ない、つづけて 120°C で 1 分間リファイニングを行なつた。以後の操作は実施例 1 と同様に行なつた。結果を第 3 表に示

第 1 表

	所定濃度	前処理液吸量				リフアイナー-漂白 液吸量				結果及び物性				
		NaOH (g/ℓ)	H ₂ O ₂ (g/ℓ)	NaOH (g/ℓ)	H ₂ O ₂ (g/ℓ)	NaOH (g/ℓ)	H ₂ O ₂ (g/ℓ)	リフアイナー-漂白 液吸量 (ℓ/風)	漂白度 (%風)	漂白度 (km)	漂白度 (%風)	漂白度 (km)	漂白度 (%風)	
実 験 例 1	III	1.3	0.87	0.53	0.25	1.47	2.75	3.7	9.6	0.414	4.25	1.08	68.7	
実 験 例 2	III	3.7	2.40	1.57	0.75	0.43	2.25	3.5	10.1	0.427	4.50	1.12	69.9	
実 験 例 3	III	7.2	5.31	3.04	1.53	—	1.47	3.2	9.9	0.443	4.70	1.18	66.4	
比較例 1	III	—	—	—	—	—	—	2.0	3.0	9.9	0.391	3.90	0.97	67.6
比較例 2	III	3.6	—	1.52	—	0.48	5.0	3.4	10.5	0.420	4.52	1.13	63.8	

第 2 表

	所定濃度	前処理液吸量				リフアイナー-漂白 液吸量				結果及び物性				
		NaOH (g/ℓ)	H ₂ O ₂ (g/ℓ)	NaOH (g/ℓ)	H ₂ O ₂ (g/ℓ)	NaOH (g/ℓ)	H ₂ O ₂ (g/ℓ)	リフアイナー-漂白 液吸量 (ℓ/風)	漂白度 (%風)	漂白度 (km)	漂白度 (%風)	漂白度 (km)	漂白度 (%風)	
実 験 例 1	III	3.7	1.11	1.56	0.32	0.44	2.68	3.3	9.7	0.434	4.61	1.14	68.5	
実 験 例 2	III	3.7	2.60	1.57	0.75	0.43	2.25	3.5	10.1	0.427	4.50	1.12	69.9	
実 験 例 3	III	3.6	3.56	1.54	1.03	0.46	1.97	3.6	10.4	0.421	4.38	1.09	70.2	
比較例 1	III	—	—	—	—	—	—	2.0	3.0	9.9	0.391	3.90	0.97	67.6
比較例 2	III	3.60	—	1.52	—	0.48	3.0	3.4	10.5	0.420	4.52	1.13	63.8	

第 3 表

	所定濃度	前処理液吸量				リフアイナー-漂白 液吸量				結果及び物性					
		NaOH (g/ℓ)	H ₂ O ₂ (g/ℓ)	NaOH (g/ℓ)	H ₂ O ₂ (g/ℓ)	NaOH (g/ℓ)	H ₂ O ₂ (g/ℓ)	リフアイナー-漂白 液吸量 (ℓ/風)	漂白度 (%風)	漂白度 (km)	漂白度 (%風)	漂白度 (km)	漂白度 (%風)		
実 験 例 1	III	3.70	2.67	1.56	0.77	0.45	2.23	2.7	10.5	0.451	4.92	1.19	68.8		
実 験 例 2	III	—	—	—	—	—	—	2.0	3.0	9.9	0.391	3.90	0.97	67.6	
比較例 1	III	3.50	—	1.48	—	0.52	—	—	—	—	2.6	9.6	0.457	5.03	
比較例 2	III	3.60	2.50	1.53	0.72	0.47	2.28	2.1	9.9	0.465	5.3	1.21	67.7		
比較例 3	III	—	—	—	—	—	—	2.0	3.0	9.9	0.431	4.5	1.10	66.1	
比較例 4	III	—	—	—	—	—	—	0.47	3.0	2.0	1.02	0.469	5.4	1.20	60.5

特許昭56- 85488(5)

-14-15-

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明方法を実施して木材チップから
廃機械パルプを製造する段の工程図を示す。

特許出願人

三菱瓦斯化学株式会社

代表者 相川泰吉

手続補正書(自効)

昭和55年2月12日

特許庁長官

1. 事件の表示

昭和54年特許第163839号

2. 発明の名称

バルブの過酸化水素リニアイナーホワイト法

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

住所(〒100) 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名称(446) 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 相川泰吉



55.2.19

特許第163839号

吉川

4. 補正の対象

明細書

5. 補正の内容

明細書第14-15頁の第3表比較例4の値を

次の様に補正する。

第3表

	所定濃度		前処理吸収量		リニアイナーホワイト吸収量		結果及び物性						
	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	NaOH (g)	H ₂ O ₂ (g)	NaOH (g)	H ₂ O ₂ (g)	リジエクト率 (%)	フリーホ ス(g/L)	累 度 (g/cm ²)	強 度 (Kv)	比 重 強 度 (%)	白 色 度 (%)	
実施例3	実施例3訂正なし												
比較例3 (1) (2)	比較例3訂正なし												
実施例4	実施例4訂正なし												
比較例4 (1) (2)	-	-	-	-	2.0	3.0	5.2	103	0.431	4.5	110	66.1	
	3.60	-	1.53	-	0.47	3.0	2.0	102	0.469	5.4	120	60.3	